

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25469

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 161/06	J E R		C 0 9 J 161/06	J E R
C 0 8 J 9/04	C F B		C 0 8 J 9/04	C F B
D 0 4 H 1/04			D 0 4 H 1/04	A
D 0 6 M 15/41			D 0 6 M 15/41	
D 2 1 H 19/24			D 2 1 H 1/34	K
			審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)	
(21) 出願番号	特開平7-195870		(71) 出願人	000243892
(22) 出願日	平成7年(1995)7月7日			名古屋油化株式会社 愛知県東海市南柴田町水の割213番地の5
			(72) 発明者	堀木 清之助 愛知県東海市南柴田町水の割213番地の5 名古屋油化株式会社内
			(72) 発明者	梶田 武彦 愛知県東海市南柴田町水の割213番地の5 名古屋油化株式会社内
			(72) 発明者	伊藤 邦矩 愛知県東海市南柴田町水の割213番地の5 名古屋油化株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 宇佐見 忠男

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、硬化方法、木質材料および成形物

(57) 【要約】

【目的】本発明の目的はポットライフが長くかつ低温加熱によって速やかに硬化する熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【構成】1価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒドとの初期縮合物に硬化剤としてウロン系化合物を添加する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】1価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒドとの初期縮合物とワロン系化合物との混合物を主成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物

【請求項2】請求項1の1価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒドとの初期縮合物にはスルホメチル基および／またはスルフィメチル基が導入されていることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物

【請求項3】請求項1の熱硬化性樹脂組成物を中性もしくは酸性下で硬化せしめることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の硬化方法

【請求項4】請求項1の熱硬化性樹脂組成物の硬化物によって接着された木材単板および／または木材片および／または木材チップおよび／または木材フレークおよび／または木毛および／または木粉になることを特徴とする本質材料

【請求項5】請求項1の熱硬化性樹脂組成物の硬化物によって結着された繊維からなり、所定形状に成形されていることを特徴とする繊維成形物

【請求項6】請求項1の熱硬化性樹脂組成物の硬化物によって結着された無機粉体からなり、所定形状に成形されていることを特徴とする無機粉体成形物

【請求項7】請求項1の熱硬化性樹脂組成物の硬化物を含浸している多孔質体からなり、所定形状に成形されていることを特徴とする多孔質体成形物

【請求項8】請求項1の熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、所定形状に成形されていることを特徴とする熱硬化性樹脂成形物

【請求項9】該熱硬化性樹脂成形物には無機充填材が添加されている請求項9に記載の熱硬化性樹脂成形物

【請求項10】請求項1の熱硬化性樹脂組成物の硬化物を含浸している発泡成形体からなり、所定形状に成形されていることを特徴とする熱硬化性樹脂発泡成形物

【請求項11】該熱硬化性樹脂発泡成形物には無機充填材が添加されている請求項10に記載の熱硬化性樹脂発泡成形物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は繊維や木材チップあるいは無機粉末の成形物を製造する際に用いられるバインダー、不織布、繊維網織物、紙等の塗布または含浸剤、あるいは木材の接着剤等に有用な熱硬化性樹脂組成物およびその硬化方法および該熱硬化性樹脂組成物を用いた本質材料および成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、繊維や木材チップあるいは無機粉末の成形物を製造する際に用いられる水溶性のバインダー、不織布、繊維網織物、紙等の塗布または含浸剤、あるいは木材の接着剤としては、レゾール型フェノール・

2

アルデヒド系初期縮合物やフェノール・レゾルシン・アルデヒド系初期縮合物が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記レゾール型フェノール・アルデヒド系初期縮合物は室温では不安定なため低温で保存せねばならず、保存可能期間が極めて短い欠点がある。しかもその硬化には通常180～200℃の高温加熱が必要であり、このような高温加熱によれば繊維や木材チップ等の成形材料に熱劣化を生じるし、また熱エネルギーコストも高くなる。フェノール・レゾルシン・アルデヒド系初期縮合物のような1価フェノール・多価フェノール・アルデヒド系初期縮合物の場合は、使用の際硬化剤としてアルデヒドを加える必要があり、ホルマリン、パラホルムアルデヒドのようなアルデヒドを硬化剤として使用する場合には、反応性が高すぎるために硬化剤添加後の室温でのポットライフが短く、可使用時間は長くと2～3時間であり、作業性が非常に悪いという欠点がある。またホルマリン、パラホルムアルデヒドの代わりに加熱反応型のヘキサメチレントトラミンを硬化剤として使用する場合には、該

1価フェノール・多価フェノール・アルデヒド系初期縮合物をバインダーとして混合したり、塗布または含浸剤として塗布含浸した後の予備乾燥の段階でも硬化がかなり進行し、更にこの予備乾燥物は室温で急速に硬化が進行して成形性を喪失し、長期間保存できないという問題点があった。レゾルシン系樹脂の硬化剤添加後のポットライフを改良するために、硬化剤としてアルデヒドの代わりにメチロール尿素、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メチル化メチロール尿素、メチロールメラミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、メチル化メチロールメラミン等のアミノ系樹脂を添加し、pH7以上で加熱硬化させる硬化方法が開示されている（特開昭57-053536号）。しかしこの方法を上記1価フェノール・多価フェノール・アルデヒド系初期縮合物に適用すると、硬化剤添加後の可使用時間は延長されるが、硬化には180℃以上の加熱が必要となり、加熱をより低温短時間にするという硬化促進の効果は期待できないと云う問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、1価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒドとの初期縮合物とワロン系化合物との混合物を主成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物および該熱硬化性樹脂組成物の硬化方法および該熱硬化性樹脂組成物を使用した成形物を提供するものである。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱硬化性樹脂組成物は1価フェノール・アルデヒド系初期縮合物および／または多価フェノール・アルデヒド系初期縮合物および／または1価フェノール・多価フ

フェノール・アルデヒド系初期共縮合物（以下初期共縮合物Aと云う）とウロン系化合物Bとの混合物を主体とするものである。

〔1価フェノール〕本発明の初期共縮合物Aに使用する1価フェノールを例示すれば、フェノールや α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、エチルフェノール、 i so-プロピルフェノール、キシレノール、3, 5-キシレノール、ブチルフェノール、 t -ブチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール、 α -フルオロフェノール、 m -フルオロフェノール、 p -フルオロフェノール、 α -クロロフェノール、 m -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、 α -ブロモフェノール、 m -ブロモフェノール、 p -ブロモフェノール、 α -ヨードフェノール、 m -ヨードフェノール、 p -ヨードフェノール、 α -アミノフェノール、 m -アミノフェノール、 p -アミノフェノール、 α -ニトロフェノール、 m -ニトロフェノール、 p -ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール等の1価フェノール置換体およびナフトール等のような1価フェノールの単独または二種以上の混合物である。

【0006】〔多価フェノール〕本発明の初期共縮合物Aに使用する多価フェノールを例示すれば、レゾルシン、アルキルレゾルシン、ビカゴロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログレン、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタリン等の多価フェノールの単独または二種以上の混合物である。これら多価フェノールのうち望ましいものはレゾルシンまたはアルキルレゾルシンであり、特に望ましいものはレゾルシンよりもアルデヒドとの反応速度が速いアルキルレゾルシンである。上記アルキルレゾルシンとしては、例えば5-メチルレゾルシン、5-エチルレゾルシン、5-プロピルレゾルシン、5- n -ブチルレゾルシン、4, 5-ジメチルレゾルシン、2, 5-ジメチルレゾルシン、4, 5-ジエチルレゾルシン、2, 5-ジエチルレゾルシン、4, 5-ジプロピルレゾルシン、2, 5-ジプロピルレゾルシン、4-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-プロピルレゾルシン、2, 4, 5-トリメチルレゾルシン、2, 4, 5-トリエチルレゾルシン等がある。エストニア産オイルシェルの乾留によって得られる多価フェノール混合物は安価であり、かつ5-メチルレゾルシンのほか反応性の高い各種アルキルレゾルシンを多量に含むので、本発明において最も好ましい多価フェノール原料である。

【0007】〔アルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体〕本発明の初期共縮合物Aを製造するには、上記1価フェノールおよび/または多価フェノールとアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体を縮合する。上記アルデヒド供与体とは分解するとアルデヒドを生成供与す

る化合物を意味する。上記アルデヒドならびにアルデヒド供与体を例示すれば、ホルマリン、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、グリオキサール、 n -ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリールアルデヒド、ベンツアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、 α -トリアルデヒド、サルチルアルデヒド等の単独または二種以上の混合物である。

【0008】〔縮合触媒〕本発明において1価フェノールおよび/または多価フェノールとアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体との縮合の際、必要ならば触媒またはアルカリ性の縮合触媒を添加する。その添加量は1価フェノールおよび/または多価フェノールに対し通常6重量%（以下単に%とする）以下の量とする。上記酸性触媒としては、例えば塩酸、硫酸、オルト燐酸、ホウ酸、酢酸、炭酸、酢酸、脂肪酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリン- α -スルホン酸、ナフタリン- β -スルホン酸等の無機または有機酸、あるいは酢酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイン酸無水物等の酸無水物、水酸化マンガン、水酸化クロム、水酸化鉄、水酸化鉛、水酸化銅、酢酸亜鉛、 γ -ピコリン、安息香酸亜鉛、塩化亜鉛、塩化第2鉄、酢酸マンガン、酢酸カドミウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、イミドスルホン酸アンモニウム等のアンモニウム塩、モノクロム酢酸およびそのナトリウム塩、 α , α' -ジクロロヒドリン等の有機ハロゲン化合物、トリエタノールアミン塩酸塩、塩酸アニリン等のアミン類の塩酸塩、サルチル酸尿素アグト、ステアリン酸尿素アグト、ヘパリン酸尿素アグト等の尿素アグト、 N -トリメチルタウリン等がある。上記アルカリ性触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化鉛、酸化ニッケル、酸化アルミニウム等の金属の水酸化物や酸化物、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属の弱酸塩類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレントラミン、ヒリジン等のアミン類が例示される。上記酸性またはアルカリ性触媒は二種以上併用してもよい。

【0009】〔溶媒〕本発明において初期共縮合物Aの溶媒として通常水が用いられるが、必要ならば更にメタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール

ール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-アミ
ルアルコール、イソアミルアルコール、n-ヘキサノ
ール、メチルアミルアルコール、2-エチルブチノ
ール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、トリメチル
ニルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアル
コール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフル
リアルコール、アビエチルアルコール、ジアセトンアル
コール等のアルコール類、アセトン、メチルアセトン、
メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メ
チル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ
エチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソブチル
ケトン、アセトニルアセトン、メチルオキシド、シクロ
ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノ
ン、ショウノウ等のケトン類、エチレングリコール、ジ
エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピ
レングリコール、トリメチレングリコール、ポリエチ
レングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモ
ノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ
ーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジ
エチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレ
ングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエー
テル類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレ
ングリコールモノエチルエーテルアセテート等の上記グリ
コール類のエステル類やその誘導体、1,4-ジオキサン等
のエーテル類、ジエチルセソルブ、ジエチルカルビ
トール、エチルラクテート、イソプロピルラクテート、ジ
グリコールジアセテート、ジメチルホルムアミド等の水
可溶性有機溶剤の単独または2種以上の混合物を添加使
用出来る。アセトン等は溶剤であると同時に、アルキ
ルゼンシンを使用する場合にはその錯化剤としても作用
し、より穏やかな反応をもたらす。

【0010】〔初期縮合物A〕本発明の初期縮合物A
は、1個フェノールおよび/または多価フェノールとアル
デヒドおよび/またはアルデヒド供与体とを、酸性ま
たはアルカリ性縮合触媒存在下もしくは縮合触媒を存在
させることなく、加熱下でもしくは常温で縮合反応せし
めて得られる。この際のアルデヒドおよび/またはアル
デヒド供与体の添加量は、1個フェノール1モルに対し
通常0.2〜3モルで、多価フェノールに対しては通常
0.1〜0.8モル程度である。1個フェノールと多価
フェノールとを共縮合する場合、1個フェノール1モル
に対し多価フェノールを通常0.1〜2モル程度共縮合
するのが望ましい。1個フェノールと多価フェノールと
アルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体とを共縮合
せしめるにはアルカリまたは酸性触媒の存在下でもしく
は触媒の存在なしで、1個フェノールと多価フェノール
とアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体とを同時
に縮合する方法、1個フェノールおよび/または1個フェ
ノール・アルデヒド初期縮合物に多価フェノールおよ
びまたは多価フェノール・アルデヒド初期縮合物と必要

ならばアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体を加
えて共縮合する方法等任意であるが、望ましい方法は1
個フェノールとアルデヒドおよび/またはアルデヒド供
与体とをアルカリ触媒存在下で縮合してメチロール基を
有するレゾール型フェノール・アルデヒド初期縮合物と
し、次いで該縮合物に多価フェノールおよび/または多
価フェノール・アルデヒド系初期縮合物を加え、必要な
らばアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体を加え
て共縮合する方法である。この場合の1個フェノール1
モルに対し、アルデヒド0.2〜6.0モル、多価フェ
ノール0.1〜2.0モルの割合で共縮合される。ここ
に初期縮合物Aの水溶液は、通常pH8〜9以上のアル
カリ性側では安定であるが、中性または酸性側で不安定
で層分離を起こす問題が生ずる。この問題点を解決す
るには該初期縮合物Aにスルホメチル基および/またはス
ルフィメチル基を導入することが望ましい。上記スルホ
メチル基および/またはスルフィメチル基の導入によっ
て該初期縮合物Aのアルカリ性から酸性に至る広いpH
領域での水溶性が著しく改善され安定な本発明の熱硬化
性樹脂組成物が得られる。

【0011】上記初期縮合物Aの第三成分として所望な
れば尿素、メラミン、チオ尿素、ベンゾグアニミン、ト
ルエン、キシレン、クマロン、シクロヘキサノン、カシ
ュオール、タンニン類、ダンメン、セラック、ロジン
またはロジン誘導体、石油樹脂、メタノール、エタノ
ール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノ
ール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ
エチレングリコール、グリセリン、フルフリルアルコ
ール、アマニ油、桐油、ひまし油、アセトン、メチルエ
チルケトン等の一種または二種以上を共縮合の反応開始
剤または錯化剤として、縮合または共縮合の反応開始
時、反応中、あるいは反応終了後、添加して共縮合ある
いは混合することによって変性してもさしつかえない。

【0012】〔スルホメチル化物およびスルフィメチ
ル化物〕本発明のフェノール・アルデヒド系初期縮合物A
のスルホメチル化物およびスルフィメチル化物とは、1
個フェノールおよび/または多価フェノールとアルデ
ヒドおよび/またはアルデヒド供与体とを縮合せしめる
際、該縮合反応開始時または反応途中または反応終了後
にスルホメチル化剤および/もしくはスルフィメチル
化剤を添加反応せしめて得られるスルホメチル化初期縮
合物または初期共縮合物もしくはスルフィメチル化初期
縮合物または初期共縮合物を云う。スルホメチル化剤ま
たはスルフィメチル化剤は1個フェノールとアルデヒド
および/またはアルデヒド供与体とをアルカリ触媒存在
下で縮合してフェノール・アルデヒド系初期縮合物とす
る際に添加するのが望ましく、またこの場合1個フェ
ノールはあらかじめスルホメチル化および/またはスル
フィメチル化してからアルデヒドおよび/またはアルデ
ヒド供与体と縮合または共縮合しても差し支えない。上記

7

初期縮合物Aをスルホメチル化および/またはスルフィメチル化すると、該初期縮合物Aのアルデヒドとの反応活性が低下し硬化剤としてアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体を加えた場合の可使時間が延長される。またスルホメチル基および/またはスルフィメチル基の導入によって該初期縮合物Aの水溶性が増大し、中性や酸性側の広いpH領域で良好な水溶性を示すようになるが、一般にpHを中性から弱酸性に保つと該共縮合物のアルデヒドとの反応活性が最も低下するので、可使時間はもっとも長くなる。初期縮合物Aが1個フェノール初期縮合物である場合にはスルホメチル化および/またはスルフィメチル化によってアルデヒドとの反応活性の低下が著しい場合があり、後記するウロン化合物を添加しても硬化が遅すぎるおそれがあるので、本発明では初期縮合物Aとして1個フェノール・多価フェノール・アルデヒド系初期縮合物を選択することが望ましい。スルホメチル化は1個フェノール1モルに対し、スルホメチル基を0.05~0.5モルの範囲とするのが望ましい。スルホメチル基が0.05モル以下であると、アルデヒドとの反応活性の低下が不十分で可使時間が短すぎる欠点がある。またスルホメチル基が0.5モル以上であるとアルデヒドとの反応活性が低下しすぎて、120~140℃以下の加熱で十分な強度を持つ硬化物が得られず、また硬化物の耐水性が悪いという欠点が生ずる。スルフィメチル化の場合も、スルホメチル化の場合と同様な理由から、一個フェノール1モルに対し、スルフィメチル基を0.05~0.5モルの範囲とするのが望ましい。初期縮合物Aをスルホメチル化および/またはスルフィメチル化すると、中性および酸性下でもウロン系化合物との安定な混合組成物が得られる。すなわちウロン系化合物の反応活性がより高くなるpH領域において、該混合組成物を使用でき、より低温、短時間の加熱で硬化反応を進行させ得る利点が生ずる。

【0013】〔スルホメチル化剤およびスルフィメチル化剤〕本発明において使用されるスルホメチル化剤としては、亜硫酸、重亜硫酸またはメタ重亜硫酸とアルカリ金属またはトリメチルアミンやベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アミンまたは第四級アンモニウムとの水溶性亜硫酸塩や、これらの水溶性亜硫酸塩とアルデヒドとの反応によって得られるヒドロキシメタンスルホ酸塩等のヒドロキシアルカンスルホ酸が例示される。本発明において使用されるスルフィメチル化剤としては、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート（ロングリット）、ペンズアルデヒドナトリウムキシラート等の脂肪族、芳香族アルデヒドのアルカリ金属スルホキシラート類、ナトリウムハイドロサルファイト、マグネシウムハイドロサルファイト等のアルカリ金属、アルカリ土金属のハイドロサルファイト類、ナトリウムエチルスルホキシラート等のアルキルスルホキシラート類等が例示される。スルフィメチル化剤として重2チオン酸

8

アルカリ金属塩を使用する場合は、スルフィメチル化反応と並行してスルホメチル化反応が進行するので、スルフィメチル化物とともにスルホメチル化物が生成する。【0014】〔ウロン系化合物〕本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、該初期縮合物Aに硬化剤としてウロン系化合物Bが添加される。上記ウロン系化合物Bとは、尿素および/またはチオ尿素とアルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体との反応生成物であり、通常下記化1の構造式を持つ。ここにRはアルキル基またはアリール基であり、使用される原料アルデヒドの種類に依存する。さらにR-OH基は下記化2または化3の構造式のようにアルコキシ化されてもよい。ここにR'はアルキル基またはアリール基である。

【化1】



【化2】



【化3】



本発明のウロン系化合物Bの代表的な例は、尿素1モルとホルムアルデヒド4モルとの反応生成物であるジメチロールウロンであり、さらにそのジメチル化生成物があげられる。ウロン系化合物Bは常温では比較的安定であるが、数十℃以上に加熱すると活性化を開始し、さらに酸性下でこれを行うといっそう活発に活性化して、フェノール・アルデヒド系初期縮合物に対する硬化剤として作用する。かつその硬化反応に対する活性は他のアルキロール基を有するウレイン、エチレン尿素、プロピレン尿素、トリアゾン系等の異原子環状化合物またはメチロール尿素、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メチロールアミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂等よりも著しく高いという特性がある。従ってウロン系化合物はフェノール・アルデヒド系初期縮合物を低温短時間で加熱硬化せしめる極めて効果的な硬化剤となる。

【0015】

【硬化触媒】スルホメチル基および/またはスルフィメチル基が導入されている初期縮合物Aとウロン系化合物Bとからなる本発明の熱硬化性樹脂組成物には硬化の際上記ウロン系化合物Bに加えて更に酸性またはアルカリ性の化合物を硬化触媒として添加しても差し支えない。上記酸性硬化触媒を例示すれば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヒロリン酸、ホリリン酸、スルホン酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、トリクロロ酢酸、ペンゼンスルホン酸、クロルスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、エタンスルホン酸、混合アルカンスルホン酸、メタペンゼンスルホン酸、ナフタリン α -スルホン酸、1-ナフトール-8-スルホン酸、メタキシレンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ホリメリックスルホン酸、スチレンスルホン酸、アントラキノ-2-スルホン酸、アントラキノ-2-7-ジスルホン酸、プロムベンゼン-4-スルホン酸、メタクレゾールスルホン酸、レゾルシノールスルホン酸等の強酸性無機酸または有機酸、硼酸、蔞酸、蟻酸、酢酸、乳酸、酪酸等の無機または有機酸、あるいは蔞酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイニド酸無水物、フタル酸無水物等の酸無水物、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、チタン酸アンモニウム、イミドスルホン酸アンモニウム等のアンモニウム塩類、モノクロロ酢酸およびそのナトリウム塩、 α' -ジクロロヒドリン等の有機ハロゲン化合物、トリエタノールアミン塩塩酸、塩酸アニリン等のアミン類の塩酸塩、サリチル酸尿素アグクト、ステアリン酸尿素アグクト、ヘプタン酸尿素アグクト等の尿素アグクト、N-トリメチルタウリン、塩化亜鉛、塩化第二鉄等の酸性硬化触媒を使用してもよい。また例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属等の水酸化物、酸化物、炭酸塩、アミン類等が用いられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、石灰、亜硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、アモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレントラミン、ピリジン等のアミン類等の単独または二種以上の混合物である。上記酸性硬化触媒を添加した場合には該熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が急速に進行するので、低温加熱または常温でも該熱硬化性樹脂組成物が容易に硬化する。特に強酸性硬化触媒を使用すれば該熱硬化性樹脂組成物は常温でも極めて速やかに硬化し、均て高品位の硬化物が得られる。本発明の熱硬化性樹脂組成物の初期縮合物Aがスルホメチル化および/またはスルフィメチル化されている場合は、このような強酸性硬化触媒を添加しても、アミノ樹脂や水溶性ゼロー型フェノール樹脂等の他の熱硬化性樹脂の場合に起こる相分離や凝固等の不具合を生じない。また本発明の熱硬化性樹脂組成物には

潜在性硬化触媒を使用しても差し支えない。ここに潜在性硬化触媒とは、加熱時に酸性またはアルカリ性を呈する物質を遊離するもの、または加熱圧によって生じたアルデヒドあるいは縮合物中のメチロール基との反応によって酸性物質を遊離するものなどを言い、羧酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、古草酸、カプロン酸、蔞酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、ニコ安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、P-ヒドロキシ安息香酸、アントラニル酸等の芳香族カルボン酸等のアンモニウム塩、アミン塩、アニリン塩、モノ、ジ、トリアルキルアニリン塩あるいはフタルアニリド、フタルアミド、フタルアミド酸、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、サリチル酸尿素アグクト、ステアリン酸尿素アグクト、ヘプタン酸尿素アグクトの如き尿素アグクト、N-トリメチルタウリン等の一種または二種以上の混合物である。

【0016】熱硬化性樹脂組成物およびその硬化)本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、通常該初期縮合物A100重量部(以下単に部という)に対して上記ウロン系化合物1〜500部が添加混合され、必要ならば上記項性またはアルカリ性硬化触媒が通常0.1〜50部添加される。該熱硬化性樹脂組成物は常温では比較的安定であり、通常数時間以上のポットライフを持ち、該組成物を繊維、木材チップ、あるいは無機粉末に混合したり、不織布、繊維織物、紙、木材単板等に塗布あるいは含浸した後、120〜140℃以上で加熱し硬化せしめる。さらに必要ならば該熱硬化性組成物の混合、塗布または含浸後、いったん数十℃以下で予備乾燥をしても常温では比較的安定であり、数日から数週間以上の長期間にわたって保存した後、あらためて120〜140℃以上で加熱硬化せしめることも可能である。加熱は加熱炉やホットプレス等の通常の加熱以外に高周波による加熱も有効である。

【0017】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、該初期縮合物A、ウロン系化合物B、酸性またはアルカリ性硬化触媒以外に、必要ならば溶剤、アルデヒドおよび/またはアルデヒド供与体、錯化剤、尿素系樹脂、メラミン系樹脂等のアミノ系樹脂、天然ゴムおよびその誘導体、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブレンゴム、イソブレン-イソブタジエンゴムの合成ゴム、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、アクリルエステル、メタクリルエステル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン等のビニル単量体の単独重合体またはこれらビニル単量体の2種以上の共重合体、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、

11

酢酸ビニル-エチレン共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリエステル等の各種合成樹脂のエマルジョンやラテックスあるいは水溶液、またポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、澱粉、澱粉誘導体、ニカワ、ゼラチン、血粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子や天然ガム類、更に炭酸カルシウム、タルク、石膏、カーボンブラック、木粉、クルク粉、ヤシガラ粉、小麦粉、米粉等の充填剤、界面活性剤、ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸、パルミチルアルコール、ステアシルアルコール等の高級アルコール、ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸のエステル類、脂肪酸アミド類、カルナバックス等の天然ワックス類、合成ワックス類、パラフィン類、パラフィン油、シリコンオイル、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、グリ素等の離型剤、ヘキサ、ブタン、*n*-ペンタン、アルコール、エーテル、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロフルオロメタン、二塩化メチレン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン等の低沸点溶剤や、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、P, P'-オキシビス(ペンゼンスルホニルヒドラジド)、アゾビス-2, 2'-(2-メチルプロピオニトリル)等のガスを発生するもの、また炭酸ガスを発生しながら酸性硬化剤と反応する物質、例えば、炭素または重炭酸ナトリウム、カリウム、アンモニウムまたはカルシウムや、*n*-ペンタン、イソペンタン、ブタン、イソブタン等をマイクロカプセル化した熱可塑性膨張性微小球等の発泡剤やシラスバレーン、パーライト、ガラスバレーン、発泡ガラス、中空セラミックス等の中空粒体、発泡ポリエチレン、発泡スチレン、発泡ポリプロピレン等の発泡体や発泡粒、顔料、染料、難燃剤、防炎剤、防虫剤、防腐剤、老化防止剤、紫外線吸収剤やDBP, DOP, ジシクロヘキシルフタレートのようなフタル酸エステル系可塑剤やその他のトリクレジルホスフェート等の可塑剤等の第三成分を該混合物に添加して共混合や混合等により該共混混合物を変性させてもよい。

【0018】

12

【作用】本発明の初期縮合物Aとウロン系化合物Bとの混合物は、ポットライフが長くても使用時間が長く、作業性が良好である。該混合物は繊維、木材チップ、無機粉末、不織布、繊維繊維物、紙、木材単板、合板、ハードボード、パーティクルボード、ファイバーボードに混合、塗布または含浸後120～140℃以上に加熱硬化せしめるが、混合、塗布または含浸した上記材料の低温での乾燥物は比較的安定なもので、必要ならば混合、塗布または含浸物をいったん数十℃以下で乾燥し、常温で数日～数週間以上保存した後、あらためて120～140℃以上に加熱して硬化を完了させる二段階法をとることができる。ウロン系化合物Bを数十℃以上に加熱すると活性化されて、主としてウロン系化合物のメチロール基が変換し、メチロールフェノールおよび/または多価フェノールのベンゼン核の活性水素と反応して架橋し、硬化が進行するものと思われる。この際、ウロン系化合物はメチロール尿素、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メチル化メチロール尿素、メチロールメラミン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、メチル化メチロールメラミン等のその他のアミノ系樹脂よりもはるかに活性があり、より低温短時間で硬化反応が進行する。そして得られた硬化物は残留ホルマリンが少なく、遊離ホルマリンが発生しにくい。さらにウロン系化合物は酸性下でより活性化し易く、したがって本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化はpH3～7で行うことが望ましい。そこで該熱硬化性樹脂組成物を中性および酸性領域においても安定な溶液とするために、該熱硬化性樹脂組成物を初期縮合物Aのスルホメチル化物および/またはスルフィメチル化物を使用する事が推奨される。また該初期縮合物Aとして1価フェノール・多価フェノール・アルデヒド系初期共縮合物を選択すると、該熱硬化性樹脂組成物は酸性下において極めて速やかに硬化する。

【0019】

【実施例】

〔実施例1～5〕表1に記載した配合割合の樹脂混合物組成物を作り、JIS-K6802に準じて、各組成物の35℃および140℃におけるゲルタイムを測定した。

【表1】

13

14

配合物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(1)	100				
(2)		100			
(3)			100		
(4)				100	
(5)					100
(6)	50	50	50	50	50
pH	9.5	7.7	8.5	8.5	7.5
ゲルタイム 30℃ 140℃	>1日 48秒	>1日 47秒	>1日 45秒	>1日 38秒	>1日 39秒

配合物

- (1) フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物
 (2) スルホメチル化フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物
 (3) フェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物
 (4) フェノール・5-メチルレゾルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物
 (5) スルフィメチル化フェノール・シェールオイルアルキルレゾルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物
 (上記初期縮合物の固形分はいずれも5%)

- (6) 50%ジメチロールウロン

【0020】〔比較例1〜5〕表2に記載した配合割合 *ムを測定した。
 の樹脂混合物を作り、JIS-K6802に準じ 【表2】
 て、各組成物の35℃および140℃におけるゲルタイム*

配合物	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(1)	100				
(2)		100			
(3)			100		
(4)				100	
(5)					100
(7)	50		50		
(8)		50			
(9)				10	
(10)					10
pH	9.5	7.7	8.5	8.5	7.5
ゲルタイム 30℃ 140℃	17分 2.2分	14分 2分	18分 2.1分	35分 20秒	19分 5.2分

配合物

- (1) フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物
 (2) スルホメチル化フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物

15

16

- (3) フェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物
 (4) フェノール・5-メチルレゾルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物
 (5) スルフィメチル化フェノール・シェールオイルアルキルレゾルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物
 (上記初期縮合物の固形分はいずれも55%)
 (7) 50%ジメチロール尿素
 (8) 50%メラミン・ホルムアルデヒド樹脂
 (9) パラホルム
 (10) ヘキサメチレンテトラミン

表1および表2からジメチロールウロンを硬化剤として添加した場合は、ジメチロール尿素やメラミン・ホルムアルデヒド樹脂を硬化剤とした場合より常温での保存安定性が優れ、また140℃での加熱硬化の場合、実施例1〜5は比較例1〜5より短時間で硬化し、また硬化物の性状は、比較例1〜5の場合はいずれも硬化が不十分で、特に強度、耐水・耐煮沸性が実施例の場合より劣った。

【0021】〔実施例6〕表1に記載した実施例1〜5の配合割合の樹脂混合組成物50部に水50部を加え、*

10*均一に溶解した後、竹繊維80%、ガラス繊維20%からなる混合繊維100%に対し、固形分で9%の量の上記水溶液をスプレーで均一に塗布混合し、70℃で1時間乾燥させた混合物を混合直後および室温で7日および14日間保存してから、140℃、3kg/cm²の圧力で40秒間熱圧し、密度0.9、厚さ2.5mmの板を成形し、曲げ強さ(単位kgf/cm²)を測定して、表3に示す結果を得た。

【表3】

試料	曲げ強さ(kgf/cm ²)		
	直後	7日後	14日後
実施例1	480	480	450
実施例2	510	500	500
実施例3	520	490	470
実施例4	500	490	450
実施例5	530	500	490

【0022】〔比較例6〕表2に記載した比較例1〜5の配合割合の樹脂混合組成物を用い、実施例6と同様な方法で密度0.9、厚さ2.5mmの板を成形し、曲げ強さ※

※(単位kgf/cm²)を測定して、表4に示す結果を得た。

【表4】

試料	曲げ強さ(kgf/cm ²)		
	直後	7日後	14日後
比較例1	310	180	100
比較例2	240	170	150
比較例3	400	140	70
比較例4	200	成形不能	成形不能
比較例5	210	100	45

【0023】実施例6と比較例6の結果から、本発明による樹脂組成物は、予備乾燥後の常温での安定性が優秀で、硬化完了後の強度も良好で、予備乾燥品を長期間保存できることがわかる。

【0024】〔実施例7〕表1実施例4の配合割合の樹脂混合組成物を厚さ20mmのエゾマツ(含水率7%)を★50

★用い、220g/m²の塗布量で塗布し、5層に重ねて圧縮後、出力3KW、電流0.5Aで5分間高周波加熱し、接着した集材材の常態および煮沸繰り返し後の圧縮せん断強度をJIS6802に準じ測定したところ、115kgf/cm²(木破率100%)、煮沸繰り返し強度68kgf/cm²(木破率100%)の結果を得た。

【0025】〔実施例8〕表1実施例2の配合割合の樹脂混合組成物を用い、下記のように合板を作成しその接*

配合

実施例2樹脂混合組成物	100部
小麦粉	20
塩化アンモニウム	1

接着条件

単板材質	ラワン
単板水分	10%
単板精成	1.0-1.5-1.0mm3ブライ
接着剤塗布量	30g/30×30cm ²
冷圧	10 kgf/cm ²
熱圧	120℃; 10 kgf/cm ² ; 3分間

構造用合板の日本農林規格による試験結果

常態接着力	10.3 kgf/cm ² (木破率100%)
煮沸繰り返し接着力	10.0 kgf/cm ² (木破率100%)
72時間連続煮沸試験	8.5 kgf/cm ² (木破率95%)

【0026】〔比較例7〕表2比較例1〜5に記載した配合割合の樹脂混合組成物を用い、実施例8と同様な配合割合の接着剤を夫々調製したが、接着剤は層分離を起こし使用不能であった。

【0027】〔実施例9〕スルフィメチル化フェノール・シェールオイルアルキレソルシン・ホルムアルデヒド初期共縮合物(固形分5%、pH5.0)100部に50%パラフィンエマルジョン10部、20%塩化アンモニウム水溶液10部を加え、均一に混合した接着剤を、含水率4%のアカツかなるチップに、フェース11%、コア7%の割合で塗布した後、直後および室温で7日放置後に、150℃10分間熱圧(35 kgf/cm² × 3分 + 15 kgf/cm² × 3分 + 5 kgf/cm² × 4分)成形し、直後の熱圧で510 kgf/cm²、7日後で500 kgf/cm²の曲げ強さを持つ厚さ15mmのパーティクルボードを得た。

【0028】〔実施例10〕目付量30g/m²のポリエステル不織布を表1に記載した実施例1の配合割合の樹脂混合組成物をポリエステル不織布の5%塗布量になるように含浸したものを80℃で乾燥させたものを20枚積層し、120℃で1分熱圧成形したところ曲げ強さ120 kgf/cm²の強度の良好な積層物ができた。

【0029】〔比較例8〕表1に記載した実施例1の配合割合の樹脂混合組成物を表2に記載した比較例1を用いた他は実施例1と同様にして積層物を製造したところ硬化不十分で成形ができなかった。実施例10と比較例8の結果から、本発明による樹脂組成物は低温で硬化することが認められる。

【0030】〔実施例11〕表1に記載した実施例2の樹脂混合組成物100部に10%パルエンソルホン酸10部、および気泡安定剤としてポリエチレンエーテルソルビタンモノラウレート(Tween20)5部、発泡剤としてノルマルペンタン10部を加え、均一に混※50

*着力を測定した。

※含したものを所定の金型に注入し、70℃で加熱したところ均一な発泡成形体を得られた。

20 【0031】〔実施例12〕タルク80部およびケイ酸カルシウム20部からなる無機質微粉末を表1に記載した実施例5の樹脂混合組成物15部および軽量骨材としてひる石30部、シラスパルーン20部を添加し均一に混合後60℃で乾燥させ、水分を蒸発後140℃で5分間熱圧成形したところ、厚さ25mm、密度0.5kg/cm³の軽量成形体を得られた。

【0032】〔実施例13〕ガラス短繊維100部に対し、表1に示す実施例2の樹脂混合組成物を固形分3%になるようにスプレー塗布したものを130℃で1分熱成形したところ均一な成形体を得られた。また該樹脂混合組成物をスプレー塗布したガラス短繊維を室温で30日放置したものを同様にして成形したが十分硬化し均一な成形体を得られた。

【0033】〔実施例14〕7号ケイ砂100部に対し表1に記載した実施例5の樹脂混合組成物3部を加え、攪拌混合したものを所定の成形型に充填して硬化させ、シェルモールドとした。該シェルモールドは常温で60 kgf/cm²、300℃焼成後、50 kgf/cm²の大きな曲げ強度を示した。

40 【0034】〔実施例15〕表1に記載した実施例5の樹脂混合組成物10部にボタンをマイクロカプセル化した発泡剤5部混合したものを竹繊維/麻繊維が10/90%の比率からなるニードルパンチ不織物に対し固形分で10%の添加量となるように含浸し、その後60℃で乾燥させ水分を蒸発させた。該ニードルパンチ不織物を140℃で6秒間熱圧成形し、比重0.3、厚さ10mmの様に成形したところ、軽量かつ高剛性の構造材を得た。

【0035】

【発明の効果】したがって本発明においては長い可成時

間を有し作業性が良好な熱硬化性樹脂組成物が得られ、該樹脂組成物は材料に混合、塗布または含浸後、必要ならば予備乾燥しても、該乾燥物は常温で長期間保存可能であり、そして120〜140℃以上の加熱によって該樹脂組成物は速やかに硬化せしめることができる。また該樹脂組成物のpHを中性または酸性下で硬化せしめると硬化反応はいっそう促進される。生成した硬化樹脂は高強度でかつ耐水、耐油、耐候性は極めて良好である。また初期縮合物Aにスルホメチル基および/またはスルフィメチル基を導入した場合は生成した硬化樹脂は通常のフェノール樹脂に比してはるかに淡色である。したがって本発明の熱硬化性樹脂組成物は、その硬化性と生成硬化樹脂の物性から、注型成形や射出成形用の成形材料あるいは発泡成形材料として、あるいは木材、竹、合板、集成材、パネチクルボード、ファイバーボード、OSB、紙、段ボール、フェルト、不織布、編織物、竹

繊維、麻繊維、椰子繊維、ガラス繊維、岩綿、アラミド繊維、セラミック繊維あるいはカーボン繊維等の有機・無機繊維、あるいは該有機・無機繊維の不織布、編織物等の製品、合成樹脂の成型品、シート、フィルム、フォーム等、セラミック粉、セメント、高炉スラグ、フライアッシュ、石粉、金属粉、ガラス粉、プラスチック粉等の無機・有機粉末、金属等の各種有機材料、無機物材料の接着剤、バンダー、コーティング剤、塗料ビヒクル、あるいは砥石、シェルモールド、ブレイキニング等のバンダーやゴム配合用等として利用出来る。特に繊維材料と本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる繊維成形物はドアトリム、ダッシュボード、天井材、床材、インシュレーターフード、ダッシュインナー、ダッシュアウター、エンジンアンダーカバー、トランクサイドトリム等の車輛用の内装材、あるいは建築用材料等の製造に特に有用である。